

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/092256 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 7/04,
C23C 16/02, 14/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/IB2004/050459

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2004 (15.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 17 795.7 16. April 2003 (16.04.2003) DE
102004001613.5 9. Januar 2004 (09.01.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): AHC OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH & CO.
OHG [DE/DE]: Boelckestr. 25-27, 50171 Kerpen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAUER, Hartmut
[DE/DE]: Flurweg 24, 57234 Wilnsdorf (DE).

(74) Anwalt: DUNKELBERG, Oliver; Patentanwaltskanzlei
Dr. Oliver Dunkelberg, Düsseldorfer Landstr. 249 - 251,
47259 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OBJECT WITH A STRATIFIED COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung: GEGENSTAND MIT EINEM SCHICHTENVERBUND

(57) Abstract: An object with a stratified composite material comprises a first non-metallic layer and a second metallic layer applied to the first non-metallic layer which contains at least one polymer. The boundary layer between the non-metallic layer and the metallic layer has a roughness with an Ra value of maximum 5 µm, an adherence of at least 12 N/mm² and a standard adherence deviation of maximum 25 % of the mean arithmetic value, distributed over the surface of the composite material as six different measurement values. Also disclosed is a method for producing said object and its use.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine zweite darauf aufgebrachte metallische Schicht, wobei die erste nichtmetallische Schicht mindestens ein Polymer enthält und die zwischen nichtmetallischer Schicht und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem Ra-Wert von höchstens 5 µm, eine Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm² und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit sechs verschiedener, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

WO 2004/092256 A1

PCT AM/AN COPY

BEST AVAILABLE COPY

2/pets¹
JC20 Rec'd PCT/PTO 10/553149
14 OCT 2005
Gegenstand mit einem
Schichtenverbund

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Gegenstand mit einem Schichtenverbund, bestehend aus einem Polymer und einer darauf befindlichen metallischen Schicht.

Solche Gegenstände sind bekannt und werden insbesondere im dekorativen Bereich verwendet, wie z.B. verchromte Gegenstände aus ABS (Acryl/Butadien/Styrol-Kunststoffe) oder Polymerblends, insbesondere Zierleisten, Duschköpfe, Kühlergrill von
10 Automobilen, Kaffeekannen.

Solche Verbundwerkstoffe weisen keine nennenswerten Haftfestigkeiten auf, so dass - unabhängig von den dekorativen Eigenschaften - solche Gegenstände keine
15 technischen Funktionen im Sinne von Verschleißschutz, Korrosionsschutz, Versteifung, mechanischer, thermischer und/oder chemischer Beanspruchung übernehmen können.

In jüngster Vergangenheit hat es Überlegungen gegeben, Verbundwerkstoffe oder Oberflächen aus solchen Verbundwerkstoffen mit solchen Funktionen zu entwickeln.
20

Ein Verfahren zur Herstellung solcher Schichten ist das thermische Spritzen. Hierbei werden metallische Partikel erwärmt und auf das zu beschichtende Substrat beschleunigt. Hierdurch können metallische Schichten auf Kunststoffen hergestellt werden. Mit diesem Verfahren lassen sich jedoch ausschließlich geometrisch einfache
25 Bauteile beschichten. Die wesentlichen Nachteile bei diesem Verfahren sind darüber hinaus, dass die Schichten eine hohe Porösität, hohe Eigenspannung, hohe Schichtstärken und unzureichende Haftung für mechanisch hoch belastete Bauteile aufweisen.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung solcher Verbundwerkstoffe ist das Aufdampfen von Metall auf Kunststoff in einem Vakuum (CVD/PVD-Verfahren). Hiermit werden geschlossene metallische Beschichtungen auf nichtmetallische Substrate, wie beispielsweise Kunststoffe, aufgebracht. Dieses Verfahren ist aber für Bauteile mit größeren Abmessungen wirtschaftlich ungeeignet. Weiterhin werden Bauteile mit
30 Vertiefungen oder Hohlräumen nicht vollständig metallisiert. Die auf diese Weise hergestellten Gegenstände haben eine Metallschicht mit einer Dicke von höchstens 3 µm, was für viele technische Anwendung nicht ausreichend ist. Des weiteren haben diese Verbundschichten nur eine sehr geringe Haftfestigkeit.
35

Ein weit verbreitetes Anwendungsgebiet dieser Aufdampf-Technik ist die Beschichtung von Kunststofffolien, zum Beispiel für die Lebensmittelverpackung. So offenbart die DE 198 49 661 A1, eine spezielle Polyesterfolie mit Aluminium zu bedampfen, so dass sie eine hohe Sauerstoffbarriere, einen guten Glanz und einen geringen Reibungskoeffizienten aufweist. Die dort angegebenen Haftfestigkeiten von bis zu 3 N/mm sind jedoch zu gering, um in einer mechanisch beanspruchten, funktionellen Anwendung der metallisierten Folie bestehen zu können.

In der DE 43 12 926 A1 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von dentalen Metall-Kunststoff-Verbundschichten beschrieben. Dazu wird ein metallisches Substrat, auf dem bereits ein Polymer aufgebracht ist, mit einem speziellen Te-CO₂-Laser bestrahlt. Gegebenenfalls wird zusätzlich ein Haftvermittler verwendet. Eine Metallisierung von Kunststoffsubstraten wird hier nicht beschrieben.

Auch die DE 42 11 712 A1 beschreibt eine Bestrahlung der Oberfläche eines Substrates zur Verbesserung der Haftfestigkeiten mit einem Eximer-Laser. Eine PET (Polyethylenterephthalat)-Folie wird dabei mit diesem speziellen Laser bestrahlt, um anschließend mit einer ferromagnetischen Metallschicht in Rahmen eines PVD-Verfahrens bedampft zu werden. Solche Folien finden unter anderem als Audio- oder Videoaufzeichnungsmedium Verwendung.

Für spezielle Kunststoffe gibt es darüber hinaus ein Verfahren, bei dem die zu beschichtenden Gegenstände zunächst mit geeigneten Substanzen gequollen und anschließend chemisch geätzt werden. Die erzielten Haftfestigkeiten der aufgetragenen Metallschicht auf dem Kunststoff liegen bei maximal 2 N/mm².

Ein wesentlicher Nachteil bei diesem Verfahren ist die erhebliche Umweltbelastung durch die beiden chemischen Behandlungsmittel, so dass dieses Verfahren aus umweltpolitischen Gesichtspunkten nicht mehr lange angewandt werden kann.

Ein weiterentwickeltes Verfahren zur Metallisierung von Polyamiden, das auf dem oben beschriebenen Prinzip des Quells der Oberfläche des Kunststoffsubstrats beruht aber kein Beizen mit Chromschwefelsäure vorsieht, wird in einem Artikel von G.D. Wolf und F. Fänger "Metallisierte Polyamid-Spritzgußteile", Kunststoffe, 1989, S. 442-447, vorgestellt. Die Oberfläche des amorphen Polyamids wird mit einer metallorganischen Aktivator-Lösung behandelt. Es schließt sich ein herkömmlicher Abscheidungsprozess einer chemisch Nickelschicht an.

Nachteilig an dieser Art der Oberflächenbehandlung, die auf einer chemischen Reaktion der Behandlungslösung mit dem Substrat beruht, ist, dass die gequollenen Oberflächen sehr empfindlich gegen Umwelteinflüsse, wie zum Beispiel Staubeinlagerungen, sind. Des weiteren muss das zu behandelnde Polyamid amorph
5 sein, da teilkristalline oder kristalline Polyamide von der vorgestellten Methode nicht angegriffen werden. Damit stellt diese Methode ein aufwendiges und nur begrenzt einsetzbares Verfahren dar, um haftfeste Verbundschichten zwischen polymeren Substrat und Metallschicht zu erreichen.

10 Ferner ist aus der Dissertation von H. Sauer, Siegen 1999, bekannt, Verbundwerkstoffe aus einem Kunststoff und einer darauf befindlichen Metallschicht herzustellen, wobei vor dem Aufbringen der metallischen Schicht die Kunststoffoberfläche unter Verwendung eines Strahlmittels aufgeraut und danach mit einer speziellen Ethanol/Calciumcarbonatsuspension behandelt wird.

15 Solche Verbundwerkstoffe weisen eine außerordentlich hohe Haftfestigkeit der Metallschicht auf dem Kunststoffsubstrat auf.

Allerdings sind mit dem dort beschriebenen Verfahren keine größeren Flächen im industriellen Maßstab herstellbar. Darüber hinaus haben die so erhältlichen Schichten den Nachteil, dass geringe Mengen an Calciumcarbonat in der Grenzschicht zwischen
20 Kunststoffsubstrat und Metallschicht verbleiben, so dass eine „Sollbruchstelle“ entsteht. Diese „Sollbruchstelle“ führt dazu, dass die Haftfestigkeit an verschiedenen Stellen eines Gegenstandes recht unterschiedlich ist. Diese Abweichungen führen dazu, dass die Stellen mit den geringsten Haftfestigkeiten bei mechanisch sehr hoch beanspruchten Gegenständen frühzeitig zu Defekten führen.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Gegenstandes, der mechanisch extrem belastbar ist und dessen Oberfläche ganz oder teilweise einen Verbundwerkstoff, bestehend aus mindestens einem Polymer und einer Metallschicht, aufweist, der die zuvor geschilderten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht, wobei die erste nichtmetallische Schicht mindestens ein Polymer enthält, die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht
35 befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_a -Wert von höchstens $5\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm^2 und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche

des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.

5 Der Gegenstand kann - je nach eingesetztem polymerhaltigen Werkstoff - durch sogenannte Rapid-Prototyping Verfahren, insbesondere durch Stereolithographie oder durch Lasersintern, hergestellt werden. Dadurch sind in kurzer Zeit komplexe Formen darstellbar, die gleichmäßig mit der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht konturgenau überzogen sind, ohne dass Verstärkungen im Kantenbereich oder Abschwächungen im Bereich von Vertiefungen oder Hinterschneidungen zu beobachten sind.

15 In einer weiteren Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßer Gegenstand bevorzugt, dessen Oberfläche ganz oder teilweise einen Verbundwerkstoff aufweist, wobei dieser Verbundwerkstoff eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht aufweist und wobei

- a) die Oberfläche des Gegenstands vor Aufbringen der metallischen Schicht nicht chemisch vorbehandelt wird; und
- b) die metallische Schicht nicht durch thermisches Spritzen, CVD, PVD oder Laserbehandlung aufgebracht wird;

25 Unter chemischer Vorbehandlung wird hier und im Folgenden als Abgrenzung zu mechanischen Behandlungen jede Behandlung einer Substratoberfläche verstanden, die durch Beizen, Ätzen, Quellen, Bedampfen, Plasma-Behandlung, Laserbehandlung oder ähnliche Methoden durchgeführt wird und bei der eine Veränderung der Oberflächen durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird.

30 Die Gegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung weisen im Gegensatz zu den nach chemischer Vorbehandlung metallisierten Gegenständen des Standes der Technik eine raue, scharfkantige Grenzschicht zwischen der nichtmetallischen Schicht und der außenstromlos aufgetragenen metallischen Schicht auf. Diese scharfkantigen Ausbuchtungen und Hinterschneidungen der Grenzschicht sind als kantige Oberflächenkonturen beispielsweise in einer Querschliffanalyse deutlich erkennbar, deren Ausführung nachfolgend beschrieben wird. So sind sie von den eher runden, aber jedenfalls abgerundeten, Konturen zu unterscheiden, die durch eine chemische Vorbehandlung entstehen (Abbildung 2).

Zur Bestimmung der Rauheitswerte R_a und der Haftfestigkeit wird aus einem erfindungsgemäßen Gegenstand eine Probe entnommen und es wird ein Querschleiff gemäß der nachfolgend angeführten Methode angefertigt.

5 Bei der Querschleifanfertigung besteht die besondere Schwierigkeit, dass die Grenzfläche zwischen Substrat und Oberfläche durch die Bearbeitung sehr schnell zerstört oder abgelöst werden kann. Um dies zu vermeiden, wird bei jeder Querschleifanfertigung eine neue Trennscheibe der Firma Struer Typ 33TRE DSA Nr. 2493 verwendet. Darüber hinaus muss darauf geachtet werden, dass der Anpressdruck, der von der Trennscheibe auf die Substratbeschichtung übertragen wird, so gerichtet ist, dass die Kraft von der Beschichtung aus in Richtung Substrat verläuft. Bei der Trennung ist darauf zu achten, dass der Anpressdruck so gering wie möglich gehalten wird.

10 Die zu untersuchende Probe wird in eine transparente Einbettmasse (Epofixkitt, erhältlich von der Firma Struer) gegeben. Die eingebettete Probe wird an einer Tischschleifmaschine der Firma Struer, Typ KNUTH-ROTOR-2 geschliffen. Dabei werden verschiedene Schleifpapiere mit Siliziumcarbid und unterschiedlichen Körnungen verwendet. Die genaue Reihenfolge ist wie folgt:

	Körnung	Zeit
1. Schleifbehandlung	P800	ca. 1 min
2. Schleifbehandlung	P1200	ca. 1 min
3. Schleifbehandlung	P2400	ca. 30 sec
4. Schleifbehandlung	P 4000	ca. 30 sec

20 Während des Schleifvorgangs wird Wasser eingesetzt, um die Schleifpartikel abzutransportieren. Die Tangentialkraft, die am Querschnitt auftritt und durch Reibung entsteht, wird so gerichtet, dass die metallische Schicht gegen das nichtmetallische Substrat gedrückt wird. So wird wirksam verhindert, dass sich die metallische Schicht beim Schleifvorgang von dem nichtmetallischen Substrat ablöst.

25 Anschließend wird die so behandelte Probe mit einem motorbetriebenen Präparationsgerät des Typs DAP-A der Firma Struer poliert. Dabei wird nicht der übliche Probenbeweger verwendet, vielmehr wird die Probe ausschließlich von Hand poliert. Je nach zu polierendem Substrat wird eine Drehzahl zwischen 40 bis 60 U/min
30 und eine Anpresskraft zwischen 5 und 10 N angewandt.

Der Querschliff wird anschließend einer REM-Aufnahme unterzogen. Für die Bestimmung der Grenzlinienvergrößerung wird die Grenzlinie der Schicht zwischen nichtmetallischem Substrat und metallischer Oberfläche bei 10.000-facher Vergrößerung bestimmt. Zur Auswertung wird das Programm OPTIMAS der Firma Wilhelm Mikroelektronik verwendet. Als Ergebnis werden X-Y-Wertepaare ermittelt, die die Grenzlinie zwischen Substrat und Schicht beschreiben. Zur Bestimmung der Grenzlinienvergrößerung im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Strecke von mindestens 100 µm erforderlich. Dabei ist der Verlauf der Grenzlinie mit mindestens 10 Messpunkten pro µm zu bestimmen. Die Grenzlinienvergrößerung bestimmt sich aus dem Quotienten von wahrer Länge durch geometrische Länge. Die geometrische Länge entspricht dem Abstand der Messstrecke, das heißt zwischen dem ersten und letzten Messpunkt. Die wahre Länge ist die Länge der Linie, die durch alle aufgenommenen Messpunkte verläuft.

Der Oberflächenrauheitswert R_a bestimmt sich nach der Norm DIN 4768 / ISO 4287/1 ebenfalls unter der Verwendung der zuvor aufgenommenen X-Y-Wertepaare.

Der R_a -Wert ist ein messtechnisch reproduzierbares Maß für die Rauigkeit von Oberflächen, wobei Profil-Ausreißer (d.h. extreme Täler oder Hügel) durch die Flächenintegration weitgehend unberücksichtigt bleiben.

Die Haftfestigkeiten (angegeben in N/mm²) der erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe werden ausschließlich anhand des Stirnzugversuchs nach DIN 50160 bestimmt: Der Stirnzugversuch (senkrechter Zugtest) nach DIN 50160 wird seit Jahren zur Prüfung von Halbleitern, der Bestimmung der Haft-Zugfestigkeit thermisch gespritzter Schichten und bei verschiedenen Beschichtungstechnologien eingesetzt.

Für die Bestimmung der Haftfestigkeit im Stirnzugversuch wird der zu prüfende Schicht/Substrat-Verbund zwischen zwei Prüfstempeln verklebt und unter einachsiger zügiger Kraft bis zum Bruch belastet (vgl. Abbildung 1). Ist die Haftfähigkeit des Klebstoffs größer als die der Beschichtung und erfolgt der Bruch zwischen Schicht und Substrat, so kann nach Gleichung

$$\sigma_{H \text{ exp}} = \frac{F_{\max}}{A_G}$$

(mit $\sigma_{H \text{ exp}}$: experimentell erfassbare Haftfestigkeit, F_{\max} : Maximalkraft beim Bruch des Verbundes und A_G : geometrische Bruchfläche) die Haftfestigkeit berechnet werden.

Bei den Grundwerkstoffen des Standes der Technik, die eine metallische Schicht auf einer mikrostrukturierten Kunststoffoberfläche halten, sind durch das Herstellungsverfahren bedingt Spuren aus Kalziumcarbonat nachweisbar. Diese Verunreinigungen werden durch die erforderliche Vorbehandlung mittels einer Suspension aus Ethanol und Kalziumcarbonat eingebracht. Eine mögliche Erklärung für die verbesserte Gleichmäßigkeit der Haftfestigkeit bei den Gegenständen gemäß der vorliegenden Erfindung kann darin gesehen werden, dass der verbleibende Anteil an Fremdbestandteilen so verringert ist, dass er nicht mehr als Trennmittel oder auch Trennschicht zwischen Kunststoffoberfläche und metallischer Schicht wirkt.

Die Bestimmung des Anteils an Kalzium in der Grenzfläche erfolgt mittels EDX- Spektroskopie.

Beispiel für einen solchen erfindungsgemäßen Gegenstand sind Pumpengehäuse und entsprechende Läufer (Pumpenrad) von Kraftstoffpumpen für die Automobilindustrie. Bei diesen Gegenständen handelt es sich um solche aus Thermoplasten, insbesondere aus Polyoxymethylen (POM) und Polyphenylensulfid (PPS). Besonders bevorzugt wird das Phenolharz PF verwendet. Nach der zuvor beschriebenen Vorbehandlung werden diese Kraftstoffpumpenteile außenstromlos mit einer Chemisch-Nickelschicht in einer Dicke von 5 μm überzogen. Die entsprechenden, erfindungsgemäßen Gegenstände zeichnen sich durch einen besonders hohen Korrosions- und Verschleißschutz aus. Die Standzeiten der so hergestellten Gegenstände sind – verglichen mit denen des Standes der Technik – um den Faktor 100 erhöht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Grenzschrift zwischen nichtmetallischer Schicht und metallischer Schicht neben einem R_a -Wert von höchstens 5 μm und einer Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm^2 bei einer Standardabweichung der Haftfestigkeit sechs verschiedener, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25% des arithmetischen Mittelwertes außerdem eine Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens 35 μm auf.

Der R_z -Wert ist ein Maß für die durchschnittliche vertikale Oberflächenzerklüftung.

Die oben beschriebenen Werte für die Rauigkeit (R_a - und R_z -Wert) und für die Haftfestigkeit werden erzielt, wenn das Polymer der nichtmetallischen Schicht nicht aus Polypropylen und/oder Polytetrafluorethylen ausgewählt ist.

Folglich werden diese Polymere nicht verwendet, wenn eine Haftfestigkeit von mehr als 6 N/mm^2 von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das nicht-metallische Substrat mindestens ein faserverstärktes Polymer, insbesondere ein Kohlenstofffaser verstärktes Polymer, und der Durchmesser der Faser beträgt weniger als 10 µm.

Sofern die Verbundwerkstoffe nicht nur thermischen Beanspruchungen unterliegen sondern auch mechanischen werden besonders bevorzugt verstärkte Kunststoffe eingesetzt, insbesondere Kunststofffaser verstärkte Kunststoffe (CFK), Glasfaser verstärkte Kunststoffe (GFK), auch durch Aramitfasern verstärkte Kunststoffe oder Mineralfaser verstärkte Kunststoffe.

Auf diese Weise werden Gegenstände von hoher Steifigkeit bei sehr geringem Gewicht erhalten, die eine ausgezeichnete Haftung der metallischen Schicht zeigen. Dieses Eigenschaftsprofil ist für einen weiten Bereich der technischen Anwendungen interessant, wie zum Beispiel für die Luft- und Raumfahrtindustrie und für die Automobilindustrie.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gleichermaßen gelöst durch einen Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht, wobei die erste nicht-metallische Schicht Polypropylen und/oder Polytetrafluorethylen enthält, die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens 35 µm und einem R_a -Wert von höchstens 5 µm aufweist und die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 5 N/mm² und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.

In den Fällen, in denen die nichtmetallische Schicht entweder Polypropylen und/oder Polytetrafluorethylen enthält, werden Haftfestigkeiten von mindestens 5 N/mm² erzielt. Dies stellt einen ausgezeichneten Wert dar, insbesondere in Verbindung mit der hohen Gleichmäßigkeit der Haftfestigkeit, die bisher nicht erzielt werden konnte.

Somit ist es erstmals möglich, Gegenstände mit einem Schichtenverbund bereitzustellen, die besondere Eigenschaften in bezug auf ihre Benetzbarkeit, ihre Durchlässigkeit für bestimmte Stoffe (Permeabilität) oder auch in Bezug auf ihre Verträglichkeit mit Blut und Blutplasma zeigen. Eine mögliche Anwendung könnten solche Gegenstände aus Polytetrafluorethylen zum Beispiel in der Medizintechnik, als Membrane für Pumpen oder in der Brennstoffzellentechnik finden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird auch gelöst durch einen Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgetragene zweite metallische Schicht, wobei die erste nichtmetallische Schicht mindestens ein faserverstärktes Polymer, insbesondere ein Glasfaser ver-
5 stärktes Polymer, enthält, der Durchmesser der Faser mehr als 10 µm beträgt, die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_a -Wert von höchstens 10 µm aufweist und die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm² und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche des Schichtenverbundes
10 verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.

Mit der Bereitstellung dieser Gegenstände wird eine hohe Steifigkeit der resultierenden Bauteile bei geringem Gewicht erzielt, die aufgrund ihrer geringen Kosten für den industriellen Einsatz interessant sind. Insbesondere Glasfaser verstärkte Polymere als
15 Bestandteil der nichtmetallischen Schicht, die Fasern mit einem Durchmesser größer als 10 µm aufweisen, sind sehr preiswert und gut zu verarbeiten. Der Faserdurchmesser hat einen großen Einfluss auf die Rauigkeitswerte, so dass bei solchen Werkstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung ein Rauigkeitswert R_a von höchstens 10 µm erzielt wird. Gleichzeitig ist es erfindungsgemäß möglich,
20 ausgezeichnete Werte für die Haftfestigkeit zu erzielen. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Gegenstände eine hohe Gleichmäßigkeit der Haftung auf. Dies ermöglicht erstmals, die Lebensdauer für das beanspruchte Bauteil deutlich zu erhöhen. Denn bereits eine lokale Delamination des Schichtenverbundes führt zu einem Versagen des gesamten Bauteils. Besonders gravierend ist der Vorteil bei
25 Bauteilen mit einer durch den Schichtenverbund bedeckten Oberfläche von mehr als 10 dm², also bei großen Bauteilen bzw. Bauteilen mit einer großen Oberfläche.

In einer weiteren Ausführungsform weist der vorstehend beschriebene Gegenstand eine Grenze zwischen nichtmetallischer Schicht und metallischer Schicht auf, die eine
30 Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens 100 µm aufweist. Gerade für den Einsatz von faserverstärkten Polymeren, deren Faserstärke mehr als 10 µm beträgt, ist es wichtig, möglichst geringe R_z -Werte zu erzielen. Bei dieser Kombination ist es überraschenderweise möglich, hohe Haftfestigkeiten bei – im Verhältnis den verwendeten großen Faserdurchmessern – geringen R_z -Werten zu
35 erzielen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die erste nichtmetallische Schicht zugleich die Oberfläche des Gegenstands. Bevorzugt basieren diese Oberflächen auf

einem polymeren Werkstoff. Als besonders bevorzugt sind faserverstärkte Kunststoffe, Thermoplasten und andere, industriell verwendete Polymere zu nennen.

5 Gleichermaßen ist es aber auch möglich, Gegenstände zu verwenden, deren erste nichtmetallische Schicht nicht die Oberfläche des Gegenstands ist. So kann der Gegenstand aus einem metallischen oder keramischen Werkstoff bestehen, der mit einer ersten, nichtmetallischen Schicht überzogen ist, die mindestens ein Polymer enthält. Beispiele für solche Substrate sind lackierte Bauteile (z.B. EX-Schutz für lackierte Gegenstände) und anodisierte oder hartanodisierte Aluminiumbauteile mit
10 einer auf der Konversionsschicht befindlichen Polymerschicht.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Ausführungsformen, die eine Standardabweichung der Haftfestigkeit sechs verschiedener, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 15 %, insbesondere höchstens 10 %, des arithmetischen Mittelwerts aufweisen.
15

Auf diese Weise ist eine noch höhere mechanische Beanspruchbarkeit der resultierenden Bauteile gewährleistet.

20 Das Polymer der nichtmetallischen Schicht wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von Polyamid, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Epoxidharzen, Polyetheretherketon, Polyoxymethylen, Polyformaldehyd, Polyacetal, Polyurethan, Polyetherimid, Polyphenylsulfon, Polyphenylensulfid, Polyarylamid, Polycarbonat und Polyimid.

25 Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die metallische Schicht eine außenstromlos abgeschiedene Metallschicht, Metalllegierung oder Metalldispersionsschicht.

30 Auf diese Weisen können erstmals Gegenstände mit einem Schichtenverbund bereitgestellt werden, die eine ausgezeichnete Haftung der metallischen Schicht auf der nichtmetallischen Schicht aufweisen. Auch die Gleichmäßigkeit der Haftung der metallischen Schicht spielt eine wesentliche Rolle für die Eignung dieser Gegenstände als stark beanspruchte Bauteile für industrielle Maschinen. Eine gezielte Auswahl des nichtmetallischen Substrates und der darauf befindlichen metallischen Schicht
35 ermöglicht eine exakte Anpassung des Eigenschaftsprofils an die Bedingungen des Einsatzgebietes. So ist es zum Beispiel wichtig, bei CFK-Walzen, die in einer Länge zwischen 1.000 und 12.000 mm verwendet werden, mit einer über die gesamte Länge

konstanten Linienlast eine genau definierte Haftfestigkeit einzustellen, damit die Walze den Anforderungen für die gesamte Lebensdauer standhält.

Besonders bevorzugt wird auf die nichtmetallische Schicht des erfindungsgemäßen Gegenstands als außenstromlos abgeschiedene Metallschicht eine Kupfer-, Nickel- oder Goldschicht aufgebracht.

Es kann aber auch eine außenstromlos abgeschiedene Metalldispersionsschicht aufgebracht werden, bevorzugt eine Kupfer-, Nickel- oder Goldschicht mit eingelagerten nichtmetallischen Partikeln. Dabei können die nichtmetallischen Partikel eine Härte von mehr als 1.500 HV aufweisen und ausgewählt sein aus der Gruppe von Siliziumcarbid, Korund, Diamant und Tetraborcarbid.

Diese Dispersionsschichten weisen somit neben den zuvor beschriebenen Eigenschaften weitere Funktionen auf, beispielsweise kann die Verschleißbeständigkeit, Oberflächenbenetzung oder Notlaufeigenschaft der erfindungsgemäßen Gegenstände verbessert werden.

Ebenfalls bevorzugt können die nichtmetallischen Partikel reibungsvermindernde Eigenschaften aufweisen und ausgewählt sein aus der Gruppe von Polytetrafluoräthylen, Molybdänsulfid, kubisches Bornitrid und Zinnsulfid.

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auf der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht des erfindungsgemäßen Gegenstands eine Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen aufgebracht, deren Oberfläche anodisch oxidiert oder keramisiert ist.

Solche auf anodischem Wege oxidierten oder keramisierten Schichten aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen sind auf metallischen Gegenständen bekannt und werden beispielsweise unter der Bezeichnung Hart-Coat® oder Kepla-Coat® von der Firma AHC Oberflächentechnik GmbH & Co. OHG vertrieben. Diese Schichten zeichnen sich durch eine besonders hohe Härte und einen hohen Betriebswiderstand und über mechanischen Beanspruchungen.

Zwischen der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht des erfindungsgemäßen Gegenstands und der Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen können noch eine oder mehrere weitere metallische Schichten angeordnet sein.

Die weiteren, zwischen der stromlos abgeschiedenen Schicht und der Aluminiumschicht angeordneten metallischen Schichten sind je nach Einsatzzweck ausgewählt. Auswahl solcher Zwischenschichten ist dem Fachmann gut bekannt und

beispielsweise in dem Buch „Die AHC-Oberfläche – Handbuch für Konstruktion und Fertigung“ 4. erweiterte Auflage 1999 beschrieben.

5 Ebenso ist es möglich, dass die Oberfläche eines solchen Gegenstands eine durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbte, keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist.

Die durch Fremdionen schwarz gefärbte keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist für hochwertige optische Elemente von besonderem Interesse, insbesondere in der Luft- und Raumfahrtindustrie.

10 Die Herstellung von durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbten keramischen Oxidschichten ist beispielsweise in der US-A-5035781 oder US-A-5075178 beschrieben. Die Erzeugung von Oxidkeramiksichten auf Aluminium oder Titan ist beispielsweise in der EP 0 545 230 B1 beschrieben. Die Herstellung von anodisch erzeugten Oxidschichten auf Aluminium ist beispielweise in der EP 0 112 439 B1
15 beschrieben.

Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden besonders bevorzugt mit Hilfe eines speziellen Verfahrens erhalten, das die folgenden Schritte umfasst:

- 20 i. die Oberfläche der nichtmetallischen Schicht wird vor Aufbringen der metallischen Schicht nicht chemisch vorbehandelt;
- ii. die Oberfläche der nichtmetallischen Schicht wird in einem ersten Schritt mittels eines Strahlmittels mikrostrukturiert;
- iii. die metallische Schicht wird anschließend durch außenstromlose Metallabscheidung aufgebracht.

25 Die Gegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung weisen als Schichtenverbund zunächst eine erste nichtmetallische Schicht auf, die mindestens ein Polymer enthält. Zur Herstellung des Schichtenverbundes gemäß der Erfindung wird die Oberfläche der nichtmetallischen Schicht in einem ersten Schritt mittels einer Strahlbehandlung mikro-
30 strukturiert. Das verwendete Verfahren ist zum Beispiel in der DE 197 29 891 A1 beschrieben. Als Strahlmittel werden besonders verschleißbeständige, anorganische Partikel verwendet. Bevorzugt handelt es um Kupfer-Aluminiumoxid oder Siliziumcarbid. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass das Strahlmittel eine Partikelgröße zwischen 30 und 300 µm aufweist. Dort ist weiterhin beschrieben, dass auf die
35 so aufgerauhten Oberflächen eine Metallschicht aufgebracht werden kann mittels einer außenstromlosen Metallabscheidung.

Wie bereits die Verfahrensbezeichnung aussagt, wird bei der außenstromlosen Metallabscheidung während des Beschichtungsprozesses keine elektrische Energie von außen zugeführt sondern die Metallschicht wird ausschließlich durch eine chemische Relation abgeschieden. Die Metallisierung von nichtleitenden Kunststoffen in einer chemisch reduktiv arbeitenden Metallsalzlösung benötigt einen Katalysator an der Oberfläche, um an diesem das metastabile Gleichgewicht des Metallreduktionsbades zu stören und an der Oberfläche des Katalysators Metall abzuscheiden. Dieser Katalysator besteht aus Edelmetallkeimen wie Palladium, Silber, Gold und vereinzelt Kupfer, die auf der Kunststoffoberfläche aus einem Aktivatorbad angelagert werden. Bevorzugt wird, verfahrenstechnisch begründet, jedoch eine Aktivierung mit Palladiumkeimen.

Im wesentlichen erfolgt die Aktivierung der Substratoberfläche in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird das Bauteil in eine kolloidale Lösung (Aktivatorbad) eingetaucht. Dabei werden die für eine Metallisierung notwendigen, bereits in der Aktivatorlösung vorhandenen Palladiumkeime an der Kunststoffoberfläche adsorbiert. Nach der Bekeimung wird durch Spülen in einer alkalischen, wässrigen Lösung (Konditionierung) das sich beim Eintauchen in die kolloidalen Lösung zusätzlich gebildete Zinn-II- bzw. Zinn-IV-Oxidhydrat aufgelöst und dadurch der Palladiumkeim freigelegt. Nach dem Spülen kann mit chemischen Reduktionsbädern vernickelt oder verkupfert werden.

Dies erfolgt in einem durch einen Stabilisator im metastabilen Gleichgewicht gehaltenen Bad, welches sowohl das Metallsalz als auch das Reduktionsmittel enthält. Die Bäder für die Nickel- bzw. Kupferabscheidung haben die Eigenschaft, die in ihnen gelösten Metallionen an den Keimen zu reduzieren und elementares Nickel oder Kupfer abzuscheiden. Im Beschichtungsbad müssen sich die beiden Reaktionspartner den Edelmetallkeimen an der Kunststoffoberfläche nähern. Durch die hierdurch stattfindende Redoxreaktion entsteht die Leitschicht, wobei die Edelmetallkeime dabei die Elektronen des Reduktionsmittels aufnehmen und sie bei Annäherung eines Metallions wieder abgeben. Bei dieser Reaktion wird Wasserstoff freigesetzt. Nachdem die Palladiumkeime mit Nickel bzw. Kupfer überzogen wurden, übernimmt die aufgebraute Schicht die katalytische Wirkung. Dies bedeutet, dass die Schicht von den Palladiumkeimen aus zusammenwächst, bis sie völlig geschlossen ist.

Exemplarisch wird an dieser Stelle auf die Abscheidung von Nickel eingegangen. Beim Beschichten mit Nickel wird die bekeimte und konditionierte Kunststoffoberfläche in ein Nickelmetallsalzbath eingetaucht, welches in einem Temperaturbereich zwischen 82°C und 94°C eine chemische Reaktion zulässt. Der Elektrolyt ist im allgemeinen eine schwache Säure mit einem pH-Wert, der zwischen 4,4 und 4,9 liegt.

- Die aufgetragenen dünnen Nickelüberzüge können mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Metallschicht verstärkt werden. Eine Beschichtung von Bauteilen mit Schichtendicken $>25\text{ }\mu\text{m}$ ist aufgrund der niedrigen Abscheidungsgeschwindigkeit chemischer Beschichtungsprozesse nicht wirtschaftlich. Weiterhin können mit den
- 5 chemischen Beschichtungsprozessen nur wenige Beschichtungswerkstoffe abgeschieden werden, so dass es vorteilhaft ist, für weitere technisch wichtige Schichtwerkstoffe auf elektrolytische Verfahren zurückzugreifen. Ein weiterer wesentlicher Punkt sind die unterschiedlichen Eigenschaften chemisch und elektrolytisch abgeschiedener Schichten bei Schichtstärken $>25\text{ }\mu\text{m}$, beispielsweise Einebnung,
- 10 Härte und Glanz. Die Grundlagen der elektrolytischen Metallabscheidung sind in B. Gaida, „Einführung in die Galvanotechnik“, E.G. Leuze-Verlag, Saulgau, 1988 oder in H. Simon, M. Thoma, „Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe“, C. Hanser-Verlag, München (1985) beschrieben.
- Kunststoffteile, die durch einen außenstromlosen Beschichtungsprozess eine elektrisch
- 15 leitende Schicht aufweisen, unterscheiden sich hinsichtlich der elektrolytischen Metallisierung nur unwesentlich von denen der Metalle. Trotzdem sollten einige Punkte bei der elektrolytischen Metallisierung von metallisierten Kunststoffen nicht außer acht gelassen werden. Aufgrund der meist geringen Leitschichtstärke muss die Stromdichte zu Beginn der elektrolytischen Abscheidung reduziert werden. Wird dieser Punkt nicht
- 20 beachtet, kann es zum Ablösen und zum Verbrennen der Leitschicht kommen. Ferner sollte darauf geachtet werden, dass störende Anlaufschichten mit speziell dafür geeigneten Dekapierbädern entfernt werden. Weiterhin können Eigenspannungen zum Zerstören der Schicht führen. Bei der Abscheidung von Nickelschichten aus einem ammoniakalischen Bad können beispielsweise Zugspannungen in der Größenordnung
- 25 von 400 bis 500 MPa auftreten. Durch Zusätze, wie Saccharin und Butindiol, kann eine Veränderung der Struktur der Nickelüberzüge in Form einer veränderten Korngröße und Bildung von Mikrodeformationen den Abbau von inneren Spannungen begünstigen, was sich auf ein mögliches vorzeitiges Versagen bei der Beschichtung positiv auswirken kann.
- 30 Beispiele für außenstromlos aufgetragene Metallschichten sind in dem Handbuch der Firma AHC Oberflächentechnik ausführlich beschrieben („Die AHC-Oberfläche“ Handbuch für Konstruktion und Fertigung, 4. Auflage, 1999).
- 35 Auf der metallischen Schicht können zusätzlich noch eine oder mehrere Schichten, insbesondere metallische, keramische sowie vernetzte oder gehärtete Polymerschichten angeordnet sein.

So ist es zum Beispiel möglich, auf einer außenstromlos abgeschiedenen Nickelschicht als metallische Schicht der vorliegenden Erfindung eine weitere, elektrolytisch abgeschiedene Nickelschicht aufzubringen und darauf eine Chromschicht abzuscheiden. Die so erhaltenen Oberflächen können auf Walzen aufgebracht werden, die eine hohe Oberflächengüte und eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweisen müssen. Die elektrolytische Abscheidung der zweiten Nickelschicht wird vorgenommen, um größere Schichtdicken kostengünstig herstellen zu können.

Des weiteren können die Gegenstände der vorliegenden Erfindung als metallische Schicht eine Kupferschicht aufweisen, auf die anschließend eine Zinn- oder eine weitere Kupferschicht aufgebracht werden kann. Anschließend wird zum Beispiel eine Goldschicht auf die bereits vorhandenen Metallschichten appliziert. Solche Beschichtungen können ihre Anwendung zum Beispiel zur EMV-Abschirmung elektronischer Bauteile oder zur Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit der beschichteten Gegenstände finden.

Auch können die Gegenstände gemäß der vorliegenden Erfindung eine Nickelschicht als metallische Schicht aufweisen, auf die eine weitere Nickelschicht aufgebracht wird. Auf diese Weise ist es möglich, eine hohe Steifigkeit der resultierenden Kunststoffteile zu erreichen und so eine Anwendung für mechanisch stark beanspruchte Komponenten wie beispielsweise für Zahnräder, Aufhängungen oder Gehäuseteile zu gewährleisten.

Ferner kann als metallische Schicht auf einem Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung eine Kupferschicht vorliegen, die mit einer Nickelschicht und anschließend mit einer Chromschicht überzogen sein kann. Eine mögliche Anwendung eines solchen Gegenstandes besteht darin, als schnell positionierbarer Spiegel in Kopierern und in der Lasertechnik eingesetzt zu werden.

In einem weiteren Anwendungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann auf eine außenstromlos abgeschiedenen Nickelschicht ein Epoxyharz aufgebracht werden. Die Oberfläche dieses Epoxyharzes wird anschließend erneut mit einer Nickelschicht überzogen. Auf diese Weise können gegenüber Kohlenwasserstoffen auch unter hohem Druck diffusionsbeständige Bauteile für die petrochemische Industrie hergestellt werden, wie zum Beispiel Rohre und Gehäuse zur vollständigen Aufnahme von Pumpen.

Eine besonders industriell bevorzugte Ausführungsform sind Filtergehäuse für Hochfrequenz-Komponenten in der Telekommunikationsindustrie, insbesondere für die Sende-

5 masteneinheit auf dem Mobilfunksektor. Hierbei handelt es sich um Gegenstände aus PPS/PEI, deren gesamte Oberfläche zuerst mit einer chemisch, außenstromlos aufgetragenen Nickel/Phosphor-Legierung in einer Schichtdicke von 6 µm und anschließend mit einer elektrolytisch aufgetragenen Silberschicht in einer Dicke von 6 µm überzogen wird.

10 Bisher wurde solche Gegenstände aus Aluminium gefertigt, dann vernickelt und schließlich versilbert. Diese Gegenstände des Standes der Technik weisen erhebliche Korrosionsprobleme auf, insbesondere in abgasbelasteten Ballungsgebieten. Bisher mussten diese Filtergehäuse alle 6 Monate ausgetauscht werden. Mit dem erfindungsgemäßen Gegenstand kann die Einsatzdauer im Gegensatz dazu auf mehr als 2 Jahre erhöht werden.

15 Des weiteren können diese weiteren metallischen Schichten, die auf die bereits vorhandene metallische Schicht des erfindungsgemäßen Gegenstands aufgebracht werden, nicht nur elektrolytisch sondern auch mit Hilfe anderer Verfahren wie CVD/PVD oder thermischem Spritzen auf einen Gegenstand mit einer metallischen Schicht der vorliegenden Erfindung appliziert werden.

20 Auf diese Weise ist es möglich, Aluminium oder Edelstahl auf einen Gegenstand aufzubringen, der zum Beispiel aus Kunststoff besteht und mit einer Nickelschicht gemäß der vorliegenden Erfindung versehen ist.

25 Ein weiteres interessantes Beispiel für einen erfindungsgemäßen Gegenstand ist ein Kunststoff, der zunächst mit einer außenstromlos aufgetragenen Nickelschicht versehen ist. Auf diese Nickelschicht werden anschließend nacheinander Schichten von Silber und Gold elektrolytisch aufgetragen. Eine solche, eher spezielle, Schichtenabfolge findet in der Medizintechnik Anwendung bei Bauteilen für diagnostische Geräte.

30 Insgesamt zeigen die oben angeführten Beispiele, dass die erfindungsgemäßen Gegenstände in einem sehr großen Bereich technischer Anwendungen eingesetzt werden können.

35 Ein Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise eine Walze für die Bahnwaren verarbeitende Industrie (Folien, Papier, Textilien, Druckereien), ein Bauteil von Turbomolekularpumpen (Ring für die Verdichter-Stufe), Griff für Haushaltsgeräte (Töpfe, Deckel), Komponente für die Luftfahrtindustrie (Griff, Handlauf) und die Raumfahrtindustrie (Sonnensegel), Bauteil für die Elektronikindustrie (Kondensator, Schallfeldkondensator, Schallreiter, Mikrowellenhohlleiter, Schalterfläche, Antenne,

Antennengehäuse), Bauteil für die bewegten Bauteile von Zyklonen, Windsichter, mechanisch, thermisch und/oder chemisch beanspruchtes Bauteil für die Automobilindustrie (Bremskolben für Automobile) oder eine Form oder Komponente für die Spritzgussindustrie darstellen.

5

Beispiel (erfindungsgemäß)

Eine Platte aus Polyamid-6 mit den Abmessungen 200 * 100 * 12 mm mit einer Ausgangsrauigkeit von $R_a = 0,64 \mu\text{m}$ und $R_z = 7,5 \mu\text{m}$ wurde oberflächenbehandelt:

10 Die Oberflächenvorbehandlung wird mit einer modifizierten Druckstrahlanlage der Fa. Straaltechnik International vorgenommen. Die Strahlanlage wird mit einem Druck von 4 bar betrieben. Als Strahldüse wird eine Borcarbiddüse mit einem Durchmesser von 8 mm eingesetzt. Die Strahldauer beträgt 4,6 s. Als Strahlmittel wird SiC der Körnung P80 mit einem mittleren Korndurchmesser von 200 bis 300 μm verwendet.

15 Um das Strahlsystem speziell an die Anforderungen der Kunststoffmodifikation hinsichtlich reproduzierbarer Oberflächentopographien anzupassen, wurden 2 Druckkreisläufe installiert, je einer für den Transport des Strahlmittels und den eigentlichen Beschleunigungsvorgang. Diese Modifikation ergab einen sehr konstanten Volumenstrom und einen großen Druckbereich.

20 Ein Druckluftstrom transportiert das Strahlmittel mit einem möglichst geringen Druck zur Düse. Die Strömungsverhältnisse gewährleisten, verursacht durch einen hohen Volumenstrom des Strahlmittels und einen geringen Anteil an Druckluft, einen geringen Verschleiß der Anlage und des Strahlmittels. Erst am Ende des Transportschlauches vor der Mischdüse wird der Querschnitt reduziert, um den gewünschten Volumenstrom einzustellen. Bei allen Kunststoffvorbehandlungen wurde ein konstanter Volumenstrom von 1 l/min vorgegeben. Im zweiten Teil des Systems strömt bis zur Düse Druckluft (Volumenstrom 1), die sich in einem Druckbereich von 0,2-7 bar stufenlos einstellen lässt. Das Strahlmittel, welches mit einer sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeit in die Mischdüse gefördert wird, wird dann durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit des
30 Druckluftstroms beschleunigt.

Die so aufgeraute Platte wird in ein Ultraschallbad mit einem Gemisch aus entionisiertem Wasser und 3 Vol.-% Butylglykol fünf Minuten lang behandelt.

35 Die für die Metallabscheidung der Leitschicht verwendeten Badreihen basieren auf der bekannten kolloidalen Palladiumaktivierung in Verbindung mit einer abschließenden katalysierten Metallreduktion. Alle hierfür benötigten Badreihen wurden von der Fa. Max Schlötter bezogen. Die vom Hersteller angegebenen Tauchreihenfolgen,

Behandlungszeiten und -temperaturen wurden bei allen Prozeßschritten der Nickelabscheidung eingehalten:

- 5 (1) Aktivatorvortauchlösung:
Dient zur Vermeidung der Einschleppung von Verunreinigungen und zur vollständigen Benetzung der Probe vor dem eigentlichen Aktivieren der Oberfläche.
Tauchzeit: 2 min, Raumtemperatur
- 10 (2) Aktivator GS 510:
Aktivierung der Oberfläche mit Zinn/Palladium-Kolloid.
Tauchzeit: 4 min, Raumtemperatur
- 15 (3) Spülbäder: entionisiertes Wasser
Vermeidung der Einschleppung von Aktivator GS 510-Bestandteilen durch Spülen in entionisiertem Wasser.
Tauchzeit: 1 min, Raumtemperatur
- (4) Conditioner 101:
Konditionierung der Werkstoffoberfläche durch Ablösen störender Zinnverbindungen von der Oberfläche.
Tauchzeit: 6 min, Raumtemperatur
- 20 (5) Spülbäder: entionisiertes Wasser.
Tauchzeit: 1 min, Raumtemperatur
- (6a) Chemisches Nickelbad SH 490 LS:
Metallisieren der Kunststoffe mit einer hellen, halbgänzenden amorphen Schicht bei einer Abscheidetemperatur von 88-92°C.
- 25 Tauchzeit: 10 Minuten

Bei der gewählten Tauchzeit im Nickelbad ergab sich eine Schichtstärke von 1,4 µm. Diese Stärke der Nickelschicht reicht für eine elektrolytische Beschichtung aus. Sämtliche Prozeßschritte, die zur Abscheidung der Leitschicht nötig waren, erfolgten in 30 50 l fassenden Kunststoffwanne, wobei bei der Nickelabscheidung durch eine zusätzliche Heizplatte mit Temperaturregelung eine Badtemperatur von 90° ± 0,5°C während des gesamten Beschichtungszyklus eingehalten wurde. Um eine gleichmäßige und reproduzierbare Schichtqualität zu erhalten, wurden die Badreihen nach einem Durchsatz von 20 Proben nach Angaben der Fa. Max Schlötter analysiert und 35 ergänzt.

5 Nachdem die Nickelleitschicht chemisch aufgebracht war, wurden die Probe von ca. 90°C auf ca. 60°C in destilliertem Wasser abgekühlt, um dann bei 55°C elektrolytisch mit Nickel weiterbeschichtet zu werden. Dieser Zwischenschritt diente dazu, das Entstehen von Reaktionsschichten zu vermeiden und durch rasches Abkühlen hervorgerufene Eigenspannungen auszuschließen. Die Proben, die ausschließlich mit einer Nickelleitschicht beschichtet wurden, kühlten in einem destillierten Wasserbad langsam bis auf 25°C ab.

10 Die Querschliffuntersuchung durch REM (1.500-fach und 3.000-fach) sind in den folgenden Abbildungen (Abbildung 3) wiedergegeben.
Die Auswertung der EDX-Analyse ergab eine Restmenge an Calcium von 0,03 Gew.-%.

15 Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Nr.	Haftfestigkeit
1	20,5 N/mm ²
2	19,5 N/mm ²
3	13,4 N/mm ²
4	16,4 N/mm ²
5	22,3 N/mm ²
6	20,3 N/mm ²
7	16,8 N/mm ²
8	14,5 N/mm ²
9	13,2 N/mm ²
10	12,9 N/mm ²
11	16,7 N/mm ²
12	24,5 N/mm ²
13	18,4 N/mm ²
14	19,2 N/mm ²
15	15,4 N/mm ²
16	22,9 N/mm ²
17	16,7 N/mm ²
18	17,3 N/mm ²
19	12,8 N/mm ²
20	14,5 N/mm ²
21	18,2 N/mm ²
2	19,7 N/mm ²
23	23,4 N/mm ²
24	18,9 N/mm ²
25	20,1 N/mm ²
26	21,4 N/mm ²
Standardabweichung	
3,4 N/mm ²	
Mittelwert	
18,1 N/mm ²	
Variationskoeffizient	
19 %	

5 Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß)

Das erfindungsgemäße Beispiel wird wiederholt, jedoch wird nach der Strahlbehandlung die Platte in einem Ultraschallbad in einer Suspension von 5 Gew.-% CaCO₃ in 96% Ethanol 5 Minuten lang behandelt.

10 Anschließend wird die Platte in einem weiteren Ultraschallbad mit reinen, 96-%igem Ethanol für weitere fünf Minuten lang behandelt.

Die Querschliffuntersuchung durch REM (1.500-fach und 3.000-fach) sind in den folgenden Abbildungen (Abbildung 4) wiedergegeben.

15 Die Auswertung der EDX-Analyse ergab eine Restmenge an Calcium von 0,91 Gew.-%, die aus der Behandlung der CaCO₃ / Ethanol-Suspension stammt.

Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

5

Nr.	Haftfestigkeit
1	9,9 N/mm ²
2	19,1 N/mm ²
3	10,1 N/mm ²
4	13,1 N/mm ²
5	16,6 N/mm ²
6	10,3 N/mm ²
7	19,8 N/mm ²
8	13,3 N/mm ²
9	21,4 N/mm ²
10	10,9 N/mm ²
11	20,0 N/mm ²
12	10,9 N/mm ²
13	11,7 N/mm ²
14	13,0 N/mm ²
15	16,4 N/mm ²
16	14,1 N/mm ²
17	15,4 N/mm ²
18	10,5 N/mm ²
19	15,8 N/mm ²
20	16,7 N/mm ²
21	8,5 N/mm ²
22	17,2 N/mm ²
23	7,0 N/mm ²
24	18,2 N/mm ²
25	7,2 N/mm ²
26	19,4 N/mm ²
Standardabweichung	4,2 N/mm ²
Mittelwert	14,1 N/mm ²
Variationskoeffizient	29,8%

Die Ergebnisse zeigen deutlich einen signifikanten Unterschied in der Standardabweichung der Haftfestigkeit der verschiedenen, über die Oberfläche des Verbundwerkstoffes verteilten Messwerte.

- 10 Dieser Unterschied bewirkt beispielsweise bei der Herstellung von Walzen für die Druckereiindustrie, dass Walzen mit einem Varianzkoeffizienten von mehr als 25 % bei der notwendigen Nachbehandlung durch Schleifen lokale Ablösungen der Metallschicht von dem aufgerauten Kunststoffsubstrat zeigen, die auf geringere Haftfestigkeiten zurückzuführen sind.

Vergleichbare Walzen entsprechend der vorliegenden Erfindung zeigen keine Ablösungen während des Schleifvorganges.

Bezugszeichenliste Abbildung 1:

- (1) Zugstempel
- (2) Kleber
- (3) Metallschicht
- (4) Substrat

Patentsprüche

1. Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die erste nichtmetallische Schicht mindestens ein Polymer enthält, dass die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_a -Wert von höchstens $5\text{ }\mu\text{m}$ aufweist und dass die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm^2 und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, dessen Oberfläche ganz oder teilweise einen Verbundwerkstoff aufweist, wobei dieser Verbundwerkstoff eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) die Oberfläche des Gegenstands vor Aufbringen der metallischen Schicht nicht chemisch vorbehandelt wird; und
 - b) die metallische Schicht nicht durch thermisches Spritzen, CVD, PVD oder Laserbehandlung aufgebracht wird;
3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens $35\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
4. Gegenstand nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer nicht aus Polypropylen und/oder Polytetrafluorethylen ausgewählt ist.
5. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallische Schicht mindestens ein faserverstärktes Polymer, insbesondere ein Kohlenstofffaser verstärktes Polymer, enthält und der Durchmesser der Faser weniger als $10\text{ }\mu\text{m}$ beträgt.
6. Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die erste nichtmetallische Schicht Polypropylen und/oder Polytetra-

fluorethylen enthält, dass die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens 35 μm und einem R_a -Wert von höchstens 5 μm aufweist und dass die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 5 N/mm^2 und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.

7. Gegenstand mit einem Schichtenverbund, aufweisend eine erste nichtmetallische Schicht und eine darauf aufgebrachte zweite metallische Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die erste nichtmetallische Schicht mindestens ein faserverstärktes Polymer, insbesondere ein Glasfaser verstärktes Polymer, enthält, dass der Durchmesser der Faser mehr als 10 μm beträgt, dass die zwischen nichtmetallischer und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_a -Wert von höchstens 10 μm aufweist und dass die metallische Schicht eine Haftfestigkeit von mindestens 12 N/mm^2 und eine Standardabweichung der Haftfestigkeit an sechs verschiedenen, über die Oberfläche des Schichtenverbundes verteilten Messwerte von höchstens 25 % des arithmetischen Mittelwerts aufweist.
8. Gegenstand nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen nichtmetallischer Schicht und metallischer Schicht befindliche Grenze eine Rauigkeit mit einem R_z -Wert von höchstens 100 μm aufweist.
9. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste nichtmetallische Schicht die Oberfläche des Gegenstands ist.
10. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erste nichtmetallische Schicht nicht die Oberfläche des Gegenstands ist.
11. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardabweichung der Haftfestigkeit höchstens 15 %, insbesondere höchstens 10 %, des arithmetischen Mittelwerts beträgt.
12. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe von Polyamid, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Epoxidharzen, Polyetheretherketon, Polyoxymethylen, Polyformaldehyd, Polyacetal, Polyurethan, Polyetherimid, Polyphenylsulfon, Polyphenylensulfid, Polyarylamid, Polycarbonat und Polyimid.

13. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Schicht eine außenstromlos abgeschiedene Metallschicht, Metalllegierung oder Metaldispersionsschicht ist.
14. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die außenstromlos abgeschiedene Metallschicht eine Kupfer-, Nickel- oder Goldschicht ist.
15. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die außenstromlos abgeschiedene Metaldispersionsschicht eine Kupfer-, Nickel- oder Goldschicht mit eingelagerten nichtmetallischen Partikeln ist.
16. Gegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallischen Partikel eine Härte von mehr als 1.500 HV aufweisen und ausgewählt sind aus der Gruppe von Siliziumcarbid, Korund, Diamant und Tetraborcarbid.
17. Gegenstand nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtmetallischen Partikel reibungsvermindernde Eigenschaften aufweisen und ausgewählt aus der Gruppe von Polytetrafluorethylen, Molybdänsulfid, kubisches Bornitrid und Zinnsulfid.
18. Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht eine Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen aufgebracht ist, deren Oberfläche anodisch oxidiert oder keramisiert ist.
19. Gegenstand nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der außenstromlos abgeschiedenen metallischen Schicht und der Schicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen noch eine oder mehrere metallische Schichten angeordnet sind.
20. Gegenstand nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Gegenstands eine durch Fremdioneneinlagerung schwarz gefärbte, keramische Oxidschicht aus Aluminium, Titan oder deren Legierungen ist.
21. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands nach Anspruch 1, umfassend folgende Schritte:

- i. die Oberfläche der nichtmetallischen Schicht wird vor Aufbringen der metallischen Schicht nicht chemisch vorbehandelt;
 - ii. die Oberfläche der nichtmetallischen Schicht wird in einem ersten Schritt mittels eines Strahlmittels mikrostrukturiert;
 - iii. die metallische Schicht wird anschließend durch außenstromlose Metallabscheidung aufgebracht.
22. Verwendung eines Gegenstands nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als Walze für die Bahnwaren verarbeitende Industrie (Folien, Papier, Textilien, Druckereien), Bauteil von Turbomolekularpumpen (Ring für die Verdichter-Stufe), Griff für Haushaltsgeräte (Töpfe, Deckel), Komponente für die Luftfahrtindustrie (Griff, Handlauf) und die Raumfahrtindustrie (Sonnensegel), Bauteil für die Elektronikindustrie (Kondensator, Schallfeldkondensator, Schallreiter, Mikrowellenhohlleiter, Schalterfläche, Antenne, Antennengehäuse), Bauteil für die bewegten Bauteile von Zyklonen, Windsichter, mechanisch, thermisch und/oder chemisch beanspruchtes Bauteil für die Automobilindustrie (Bremskolben für Automobile) oder als Form oder Komponente für die Spritzgussindustrie.

10/553149

1/2

Abbildung 1

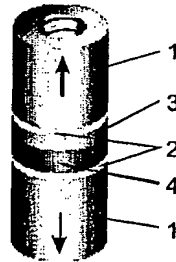
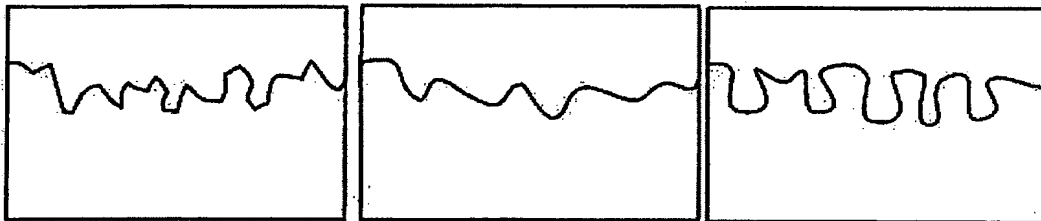


Abbildung 2



Mikrostrukturierung

Ätzen

ABC mit Metall-
schicht

Abbildung 3

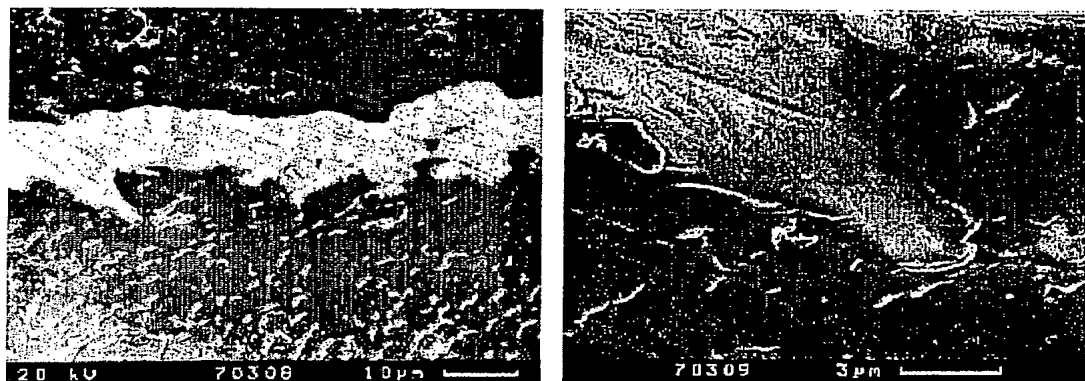
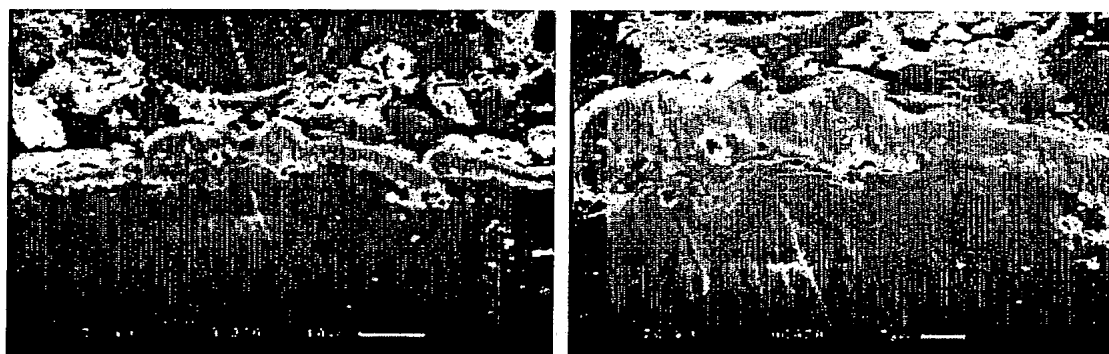


Abbildung 4 - Stand der Technik



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08J7/04 C23C16/02 C23C14/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08J C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 29 891 A (SAUER HARTMUT) 14 January 1999 (1999-01-14) claims 1,12,13,21,22 figure 2 abstract	1-14,21, 22
A	DE 28 44 425 A (LICENTIA GMBH) 17 April 1980 (1980-04-17) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2004

Date of mailing of the international search report

27/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19729891	A	14-01-1999	DE	19729891 A1	14-01-1999
DE 2844425	A	17-04-1980	DE	2844425 A1	17-04-1980
			NL	7907401 A	15-04-1980
			US	4298636 A	03-11-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08J7/04 C23C16/02 C23C14/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08J C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 29 891 A (SAUER HARTMUT) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Ansprüche 1,12,13,21,22 Abbildung 2 Zusammenfassung	1-14,21, 22
A	DE 28 44 425 A (LICENTIA GMBH) 17. April 1980 (1980-04-17) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19729891	A	14-01-1999	DE	19729891 A1	14-01-1999
DE 2844425	A	17-04-1980	DE	2844425 A1	17-04-1980
			NL	7907401 A	15-04-1980
			US	4298636 A	03-11-1981

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.